

Citation
DIPF 1998-103380

Search Result

Rank 1 of 2

Database
DWPL

Derwent International Patent Family File
Copyright (c) 2002 Derwent Information. All rights reserved.

COBALT-CHROMIUM BASED ALLOY FOR DENTAL IMPLANTS - CONTAINING ALUMINIUM AND
TANTALUM TO IMPROVE OXIDATION RESISTANCE AND MOULDABILITY

Patent Assignee: BOURRELLY G (BOURI)

Inventor:

Priority Application(No Type Date): 96 FR-9041 A 19960715

No. of Countries: 1

No. of Patents: 1

PATENT FAMILY

Patent Number: FR **2750858** A1 19980116

Application Number: 96 FR-9041 A 19960715

Language:

Page(s): 8

Main IPC: A61K-006/04

Week: 199810 B

Abstract: FR 2750858 A

An alloy for dental implants, such as fillings and prostheses, comprises by weight 20-35% chromium, 1.1-8% aluminium, 0.2-46% tantalum and the rest cobalt, the aluminium and tantalum improving the mouldability and resistance to oxidation when hot.

ADVANTAGE - Only one sort of alloy is used for all sorts of dentures, preventing problems due to galvanic potential that occur when different alloys are used. The alloy does not form oxide coating when it is cast, which facilitates subsequent bonding to ceramics or polymers. Mechanical properties are adjustable by varying the optional ingredients.

Title Terms: COBALT; CHROMIUM; BASED; ALLOY; DENTAL; IMPLANT; CONTAIN;
ALUMINIUM; TANTALUM; IMPROVE; OXIDATION; RESISTANCE; MOULD

Derwent Accession Number: 1998-103380

Related Accession Number: 1998-103381

Derwent Class: D21; M26

IPC (main):A61K-006/04

Dwg.0/0

END OF DOCUMENT

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

①1 N° d publication :
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

2 750 858

②1 N° d'enr gistement national : **96 09041**

⑤1 Int Cl⁶ : A 61 K 6/04

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 15.07.96.

③0 Priorité :

④3 Date de la mise à disposition du public de la
demande : 16.01.98 Bulletin 98/03.

⑤6 Liste des documents cités dans le rapport de
recherche préliminaire : *Ce dernier n'a pas été
établi à la date de publication de la demande.*

⑥0 Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

⑦1 Demandeur(s) : *BOURRELLY GEORGES — FR.*

⑦2 Inventeur(s) :

⑦3 Titulaire(s) :

⑦4 Mandataire :

⑤4 **ALLIAGE DE COBALT-CHROME-TANTALE-ALUMINIUM POUR PROTHESES DENTAIRES.**

⑤7 L'invention concerne un alliage pour prothèses dentai-
res à base de Cobalt et de Chrome, contenant moins de
0,2% en masse de Tantale, et dans lequel l'addition de 1,1
à 8% en masse d'Aluminium, procure une bonne coulabilité
et réduit son oxydation à chaud.

Cette invention permet de réaliser un alliage convenant
aussi bien aux prothèses dites fixées, et destinées à être
scellées sur les dents naturelles ou sur des implants den-
taires, et pouvant servir de support à de la céramique ou à
de la résine, qu'à des prothèses dites amovibles, que le
porteur peut à volonté retirer pour faciliter l'hygiène bucco-
dentaire.

FR 2 750 858 - A1



Cette invention concerne un alliage pour prothèses dentaires à base de Cobalt et de Chrome, contenant au moins 0,2 % en masse de Tantale, et dans lequel l'addition en masse de 1,1 à 8% d'Aluminium, procure une bonne coulabilité et réduit son oxydation à chaud.

- 5 Cet alliage permet de réaliser aussi bien des prothèses dites fixées, destinées à être scellées sur les dents naturelles ou sur des implants dentaires, que des prothèses dites amovibles, que le porteur peut à volonté retirer pour faciliter l'hygiène bucco-dentaire.

- 10 Les alliages à base Cobalt-Chrome sont déjà largement utilisés, et ce depuis de nombreuses années en prothèse dentaire mais leurs compositions spécifiques les limitent soit : à la fabrication de prothèse fixées émaillées ou non par de la céramique, ou encore recouvertes de résine polymère, reproduisant la teinte des dents, soit à la fabrication de prothèses amovibles.

- 15 Les caractéristiques générales et essentielles d'un alliage pour prothèses dentaires sont :
- Une bonne biocompatibilité avec les muqueuses de la bouche et l'ensemble de l'organisme humain, une non toxicité durant sa mise en forme au laboratoire de prothèse, et une très bonne résistance à la corrosion, en milieu buccal.
 - Pouvoir être fondu soit, avec un chalumeau oxygène- gaz propane ou acétylène, soit, avec une
- 20 fondeuse à induction, selon le niveau d'équipement des laboratoires de prothèses, être facile à meuler et à polir avec les instruments rotatifs traditionnellement utilisés, et permettre des liaisons par brasures.

- Un alliage pour prothèses fixées doit, en plus des caractéristiques essentielles énoncées ci-dessus :
- Permettre des moulages précis, se fondre facilement et de préférence avec un chalumeau oxygène-gaz propane ou butane, le gaz acétylène ayant tendance à ajouter du Carbone à l'alliage, ce
- 25 qui peut être néfaste. Une teneur trop importante en Carbone étant susceptible de provoquer des bulles dans la couche de céramique de recouvrement.
- Si l'alliage est destiné à être revêtu de céramique, il doit présenter en outre : une bonne résistance à l'oxydation à chaud afin d'éviter qu'une couche trop épaisse d'oxydes vienne interdire la liaison métal-céramique, être adapté en coefficient de dilatation thermique avec les porcelaines dentaires et ne pas
- 30 enregistrer de déformations permanentes pendant les cycles de cuisson de la céramique.

- Un alliage pour prothèses amovibles doit en plus des caractéristiques essentielles énoncées précédemment :
- Présenter une limite conventionnelle d'élasticité, et un pourcentage d'allongement permettant de
- 35 légères adaptations de la prothèse, telles que ajuster ou resserrer des crochets venant s'insérer sur les dents naturelles, et ce, après la mise en forme par la coulée, selon la technique dite de la cire perdue.

- Dans un alliage constitué de Cobalt et de Chrome, l'addition en masse de plus de 1,1% d'Aluminium améliore la coulabilité et réduit l'oxydation à chaud. Cependant l'Aluminium a tendance à réduire
- 40 sensiblement le pourcentage d'allongement de l'alliage. L'incorporation d'au moins 0,2 % en masse de Tantale permet de compenser cette perte de ductilité. Le Tantale formant des point eutectiques avec le Cobalt et le Chrome, respectivement à 32,4% et 34 % en masse, et compte tenu de son poids atomique élevé, il en résulte que la concentration en Tantale dans l'alliage peut atteindre 46 % en masse de la masse totale de l'alliage, tout en conservant à l'alliage une bonne coulabilité appropriée à la réalisation
- 45 de prothèses.

L'objet de cette invention est un alliage constitué de : Cobalt de Chrome de Tantale et de 1,1 à 8 % d'Aluminium. La teneur en Tantale est comprise entre 0,2% et 46% de la masse totale de l'alliage. La formulation fait, qu'il convient à la fois à la fabrication de prothèses fixées, et de prothèses

amovibles. Ceci permet de réaliser avec un seul et même alliage tous les types de prothèses dentaires, supprimant ainsi les problèmes de galvanismes dus à la présence de plusieurs alliages dans une même bouche.

En prothèse fixée, cet alliage permet de réaliser des prothèses entièrement en métal, mais aussi des infrastructures sur lesquelles la céramique dentaire couramment utilisée sera cuite directement et adhèrera par liaison chimique lors du frittage à chaud, technique communément désignée en dentisterie par le terme de procédé "céramo-métallique". Un autre avantage de cet alliage c'est que l'adhésion avec la céramique se fera sans que l'on ait besoin d'utiliser un agent de liaison spécifique, ces agents de liaisons contenant pour la plupart des composés présentant une relative toxicité.

Les infrastructures pourront aussi être revêtues de résine cosmétique, reproduisant la couleur et l'apparence des dents naturelles

En prothèse amovible, cet alliage permet de fabriquer des appareils dentaires, qui se fixent sur les dents résiduelles à l'aide de crochets, ou qui s'encastrent sur des prothèses fixées, servant de support et de fixation pour l'appareil dentaire; ce concept combinant des prothèses fixes et amovibles, est désigné en dentisterie, par les termes de : prothèses amovo-inamovibles, conjoncteurs, fraisages, et attachements.

Des exemples précis de compositions d'alliages dentaires à base de Cobalt et de Chrome, pouvant contenir 1,1% ou plus, en masse d'Aluminium, utilisables pour des prothèses fixées et destinées à être revêtues de céramique ont déjà été décrits dans les brevets et documents de brevets : US 4,491,561 ; 4,459,263 ; 4,530,664 ; FR 2.546.532 ; BE 404111 ; EP 0213781 ; et DE 32.44.803 ; mais comme nous pouvons le voir dans le tableau 1, aucun de ces alliages ne contient du Tantale.

Tableau 1, Valeurs en % de la masse

Pays	Numéros	Co	Cr	Al	Ta	Autres composants
US	4,491,561	55-65	16-24	2-4		Complément
US	4,459,263	40-60	20-30	1-4		Complément
US	4,530,664	50-70	25-35	1-6		Complément
FR	2 546 532	42-	10-35	1-4		Complément
BE	404111	40-90	6-30	0-6		Complément
EP	0213781	Bal	26-30	0,03-2		Complément
DE	32 44 803	40-60	20-30	1-4		Complément

Les brevets ou documents de brevets EP 0.475.286 ; US 4,014,691 ; décrivent des alliages de Cobalt et de Chrome contenant du Tantale mais sans Aluminium. Le brevet WO 85/04802 contient de l'Aluminium, mais en quantité inférieure ou égale à 1% de la masse, (voir tableau 2).

Tableau 2, Valeurs en % de la masse

Pays	Numéros	Co	Cr	Ta	Al	Autres composants
EP	0 475 286	Bal	25-35	0,5-5		Complément
US	4,014,691	10-60	17-24	0-4		Complément
EP	WO 85/04802	54-60	23-28	0,5-1,5	0-1	Complément

C'est une autre invention que d'utiliser dans un alliage contenant du Cobalt et du Chrome et plus de 0,2% en masse de Tantale, de l'Aluminium, en quantité comprises entre 1,1 à 8% de la masse, comme le montre l'Exemple 1, dans le Tableau 3 afin de réaliser un alliage satisfaisant à la fois aux prothèses fixées recouvertes ou non de céramique ou de résine, et aux prothèses amovibles.

Tableau 3, valeurs en % de la masse

	Co	Cr	Ta	Al	Autres composants
EXEMPLE 1	Balance	15 à 35	0,2 à 46	1,1 à 8	Complément

L'Aluminium améliore la coulabilité, réduit l'oxydation à chaud et favorise la liaison avec la céramique. D'autres éléments en concentrations plus faibles produisent aussi des effets analogues, mais notre expérimentation a montré que l'Aluminium au delà de 1,1% était très efficace pour réduire l'oxydation à chaud, mais aussi, que cette quantité d'Aluminium réduisait sensiblement le pourcentage d'allongement de l'alliage. C'est pour compenser cette perte de ductilité que dans cet alliage la quantité minimum de Tantale est de 0,2% en masse par rapport à la masse totale de l'alliage. Nos essais ont aussi démontré que la teneur en Tantale pouvait être augmentée jusqu'à ce qu'elle représente 46% en masse de la masse totale de l'alliage

Dans le cas où on désire relever la limite conventionnelle d'élasticité, il est possible d'ajouter à l'alliage du Carbone jusqu'à 1% de la masse, comme on peut le voir dans l'Exemple 2, du Tableau 4 au-delà de cette quantité la formation excessive de carbures rendra l'alliage trop dur et cassant.

Tableau 4, valeurs en % de la masse

	Co	Cr	Ta	Al	C	Autres
EXEMPLE 2	Balance	15 à	0,2 à 46	1,1 à 8	0 à 1	Complément

Les céramiques dentaires présentent des coefficients de dilatations thermique échelonnés entre $12,5 \times 10^{-6}^{\circ}\text{C}$ et $16 \times 10^{-6}^{\circ}\text{C}$ mesurés entre 25 et 500°C. Afin d'accorder les coefficients de dilatation thermique entre l'alliage, et les différentes céramiques utilisées, on ajoute individuellement ou ensemble et ce jusqu'à concurrence de 20% en masse par rapport à la masse totale de l'alliage, un ou plusieurs métaux choisis parmi :

le Molybdène, le Tungstène, le Fer, le Nickel, le Niobium, le Vanadium, le Titane, le Palladium et le Ruthénium, qui seront préférés pour réaliser un alliage dont le coefficient de dilatation thermique sera compris entre 13,6 et $15,2 \times 10^{-6}^{\circ}\text{C}$ mesuré entre 25 et 500°C et le Manganèse le Cuivre ou l'Argent qui seront préférés pour réaliser un alliage dont le coefficient de dilatation thermique sera supérieur à $15,2 \times 10^{-6}^{\circ}\text{C}$. Certains de ces métaux tel que le Manganèse, ayant aussi une influence bénéfique sur la coulabilité de l'alliage, d'autre tels que le Fer, le Nickel, le Niobium, le Palladium, le Ruthénium, le Cuivre et l'Argent ayant aussi une influence bénéfique sur la ductilité de l'alliage, et enfin le Molybdène, le Tungstène le Vanadium, et le Titane ayant aussi une influence bénéfique sur les propriétés mécaniques de l'alliage toute combinaison pourra être utilisée comme le montre l'Exemple 3 du Tableau 5.

Tableau 5, valeurs en % de la masse

	Co	Cr	Ta	Al	C	Mo-W-Pa-Ni-Nb -V-Ti-Pd-Ru Mn-Cu-Ag	Autres composants
EXEMPLE 3	Balance	15 à	0,2 à 46	1,1 à 8	0 à 1	0 à 20	Complément

Au cours de nos expérimentations, nous avons trouvé que dans cet alliage de Cobalt-Chrome, contenant au moins de 0,2%, de Tantale et 1,1% d'Aluminium, des métaux tels que : l'Hafnium, et le Zirconium, pouvaient être ajoutés individuellement ou ensemble, et ceci jusqu'à 2 % de la masse totale pour améliorer les propriétés mécaniques, notamment afin que l'alliage puisse présenter une plus grande ductilité et un allongement à la rupture supérieur ou égal à 3% nécessaire à la réalisation de prothèses amovibles, ce qui permet de légers réajustements par torsion des crochets, pour que le cas échéant, qu'ils appliquent plus intimement sur les dents supports, tout en conservant une certaine rigidité.

D'autres éléments choisis parmi : le Silicium, le Germanium, le Bore, l'Etain, l'Indium, peuvent être ajoutés en tant que valeur globale ou individuelle, et ce jusqu'à 3 % en masse, pour abaisser la température de solidus et améliorer ainsi la coulabilité de l'alliage.

- 5 Des métaux précieux et plus précisément, les métaux appartenant au groupe de la mine du platine, tels que : le Platine, le Rhénium, le Rhodium, l'Iridium, et l'Osmium, pourront aussi être ajoutés soit en tant qu'affineurs de grains, soit pour améliorer la résistance à la corrosion, et ce en quantités individuelles ou globales inférieures ou égales à 10 % de la masse totale de l'alliage.
- 10 La résistance à l'oxydation à chaud et la liaison avec la céramique, peuvent encore être améliorées en choisissant parmi un ou plusieurs éléments d'addition tel que le Cérium l'Europium, le Lanthane, le Praséodyme, le Néodyme, le Samarium, le Gadolinium, l'Yttrium, et le Scandium, pour une valeur globale ou individuelle inférieure à 6%.
- 15 De l'Azote en tant que modificateur de structure pourra être ajouté pour augmenter la rigidité de l'alliage, en tant que complément ou à la place du Carbone et ce jusqu'à une valeur de 0,8% en masse. Il a été trouvé qu'en association avec plus de 1,1% d'Aluminium, le Carbone et l'Azote en teneurs respectivement inférieures à C 1% et à N₂ 0,8% en masse, ne produisaient pas de formations gazeuses susceptibles de provoquer des décollements ou des bulles dans la céramique, durant les cycles de cuisson.
- 20

Selon cette invention l'alliage décrit, à base de Cobalt, de Chrome, et d'Aluminium, a pour compositions essentielles :

ELEMENTS	POURCENTAGES EN MASSE
Cr.	20 à 35%
Ta	0,2 à 46 %
Al.	1,1 à 8%
Co.	Complément

25

Et selon un deuxième mode permettant d'augmenter la limite conventionnelle d'élasticité :

ELEMENTS	POURCENTAGES EN MASSE
Cr.	20 à 35%
Ta	0,2 à 46 %
Al.	1,1 à 8%
C.	0 à 1%
Co.	Complément

- 30 Et selon un troisième mode permettant d'adapter les coefficients de dilatation thermique entre l'alliage et les différentes céramiques dentaires. :

ELEMENTS	POURCENTAGES EN MASSE
Cr.	20 à 35%
Ta	0,2 à 46 %
Al.	1,1 à 8%
C.	0 à 1%
Mo+W+ Fe+Ni+Nb +V+Ti+ Pd+Ru Mn+Cu+Ag	0 à 20%
Co.	Complément

Et selon un quatrième mode, permettant d'améliorer la ductilité:

ELEMENTS	POURCENTAGES EN MASSE
Cr.	20 à 35%
Ta	0,2 à 46 %
Al.	1,1 à 8%
C.	0 à 1%
Mo, W, V, Nb,	2 à 20%
Fe, Ni, Pd, Ta, Cu, Mn, Hf, Ti.	0 à 20%
Co.	Complément

Et selon un cinquième mode, permettant d'améliorer la coulabilité :

5

ELEMENTS	POURCENTAGES EN MASSE
Cr.	20 à 35%
Ta	0,2 à 46 %
Al.	1,11 à 8%
C.	0 à 1%
Mo, W, V, Nb,	2 à 20%
Fe, Ni, Pd, Ta, Cu, Mn, Hf, Ti.	0 à 20%
In, Ga, Ge, Mg, Sn,	0 à 10%
Co.	Complément

Et selon un sixième mode, permettant d'améliorer la résistance à la corrosion :

ELEMENTS	POURCENTAGES EN MASSE
Cr.	20 à 35%
Ta	0,2 à 46 %
Al.	1,1 à 8%
C.	0 à 1%
Mo, W, V, Nb,	2 à 20%
Fe, Ni, Pd, Ta, Cu, Mn, Hf, Ti.	0 à 20%
In, Ga, Ge, Mg, Sn,	0 à 10%
Pt, Re, Rh, Ir, Ru, Os.	0 à 6%
Co.	Complément

10

Et selon un septième mode, permettant d'améliorer l'adhérence avec la céramique :

ELEMENTS	POURCENTAGES EN MASSE
Cr.	20 à 35%
Ta	0,2 à 46 %
Al.	1,1 à 8%
C.	0 à 1%
Mo, W, V, Nb,	2 à 20%
Fe, Ni, Pd, Ta, Cu, Mn, Hf, Ti.	0 à 20%
In, Ga, Ge, Mg, Sn,	0 à 10%
Pt, Re, Rh, Ir, Ru, Os.	0 à 6%
Ce, Eu, La, Pr, Nd, Sm, Gd, Y, Sc, Zr, Hf, B.	0 à 3%
Co.	Complément

Et selon un huitième mode mode, permettant de modifier la structure, et d'augmenter la rigidité:

ELEMENTS	POURCENTAGES EN MASSE
Cr.	20 à 35%
Ta	0,2 à 46 %
Al.	1,1 à 8%
C.	0 à 1%
Mo, W, V, Nb,	2 à 20%
Fe, Ni, Pd, Ta, Cu, Mn, Hf, Ti.	0 à 20%
In, Ga, Ge, Mg, Sn,	0 à 10%
Pt, Re, Rh, Ir, Ru, Os.	0 à 6%
Ce, Eu, La, Pr, Nd, Sm, Gd, Y, Sc, Zr, Hf, B.	0 à 3%
N ₂	0 à 0,8 %
Co.	Complément

Un des principaux avantages de cette invention est qu'un seul et même alliage sera utilisé pour tous les types de prothèses métalliques, l'intérêt est évident lorsqu'une même personne est porteuse, ou devra porter dans le futur, une prothèse fixée et une prothèse amovible, certaines indications nécessitant même de rattacher une prothèse amovible à une prothèse fixée, par le biais de fixations, appelées en dentisterie joncteurs ou attachements.

De nombreux auteurs et conférenciers du secteur dentaire, dénoncent aujourd'hui, les effets du polymétallisme intra-buccal, qu'il faut traduire par la présence dans une même bouche d'alliages différents.

Il est indéniable que lorsque les alliages utilisés présentent des potentiels électriques différents, des courants galvaniques se développent, et la salive servant d'électrolyte, on peut assister à des phénomènes de corrosion électro-galvanique, libérant des ions métalliques dans l'organisme. Le fait de pouvoir utiliser un seul et même alliage supprime ces phénomènes.

REVENDECATIONS

- 5 1) Un alliage pour prothèses dentaires fixées ou amovibles caractérisé en ce qu'il est constitué essentiellement de:

ELEMENTS	POURCENTAGES EN MASSE
Chrome	20 à 35%
Aluminium	1,1 à 8%
Tantale	0,2 à 46%
Cobalt	COMPLEMENT

et en ce que la quantité d'Aluminium toujours supérieure à 1,1%, et la quantité de Tantale toujours supérieure à 0,2%, procurent une bonne coulabilité et réduisent l'oxydation à chaud.

- 10 2) Un alliage selon la revendication 1 caractérisé en ce qu'il renferme en outre jusqu'à 1% de Carbone.

- 15 3) Un alliage selon l'une quelconque des revendications 1 et 2 caractérisé en ce qu'il renferme en outre de 2 à 20%, en masse d'éléments choisis parmi : le Molybdène, le Tungstène, le Vanadium, et le Niobium.

- 20 4) Un alliage selon l'une quelconque des revendications 1 à 3 caractérisé en ce qu'il renferme en outre jusqu'à 20% en masse, d'éléments choisis parmi : le Fer, le Nickel, le Palladium, le Tantale, le Cuivre, le Manganèse, l'Hafnium, et le Titane.

- 25 5) Un alliage selon l'une quelconque des revendications 1 à 4 caractérisé en ce qu'il renferme en outre jusqu'à 10%, en masse, d'éléments choisis parmi : l'Indium, le Gallium, le Germanium, le Magnésium et l'Etain.

- 30 6) Un alliage selon l'une quelconque des revendications 1 à 5 caractérisé en ce qu'il renferme en outre jusqu'à 6% d'éléments choisis parmi : le Platine, le Rhénium, le Rhodium, l'Iridium, le Ruthénium, et l'Osmium.

- 35 7) Un alliage selon l'une quelconque des revendications 1 à 6 caractérisé en ce qu'il renferme en outre jusqu'à 3% en masse, d'éléments choisis parmi : le Cérium, l'Europium, le Lanthane, le Praséodyme, le Néodyme, le Samarium, le Gadolinium, l'Yttrium, le Scandium, le Zirconium, et le Boré.

- 40 8) Un alliage selon l'une quelconque des revendications 1 à 7 caractérisé en ce qu'il renferme en outre jusqu'à 0,8% en masse d'Azote.